



CHIMIE
NIVEAU SUPÉRIEUR
ÉPREUVE 2

Numéro du candidat

--	--	--	--	--	--	--	--

Mardi 18 mai 2004 (après-midi)

2 heures 15 minutes

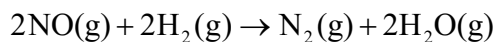
INSTRUCTIONS DESTINÉES AUX CANDIDATS

- Écrivez votre numéro de candidat dans la case ci-dessus.
- N'ouvrez pas cette épreuve avant d'y être autorisé.
- Section A : Répondez à toute la section A dans les espaces prévus à cet effet.
- Section B : Répondez à deux questions de la section B. Rédigez vos réponses sur des feuilles de réponses. Inscrivez votre numéro de candidat sur chaque feuille de réponses que vous avez utilisée et joignez-les à cette épreuve écrite et à votre page de couverture en utilisant l'attache fournie.
- À la fin de l'examen, veuillez indiquer les numéros des questions auxquelles vous avez répondu ainsi que le nombre de feuilles utilisées dans les cases prévues à cet effet sur la page de couverture.

SECTION A

Répondez à toutes les questions dans les espaces prévus à cet effet.

1. L'oxyde d'azote (II) (monoxyde d'azote) réagit avec l'hydrogène selon la réaction dont l'équation est la suivante :



Le tableau ci-dessous montre comment la vitesse de la réaction varie lorsqu'on modifie la concentration des réactifs.

Expérience	[NO] initiale / mol dm ⁻³	[H ₂] initiale / mol dm ⁻³	Vitesse initiale / mol N ₂ dm ⁻³ s ⁻¹
1	0,100	0,100	2,53 × 10 ⁻⁶
2	0,100	0,200	5,05 × 10 ⁻⁶
3	0,200	0,100	10,10 × 10 ⁻⁶
4	0,300	0,100	22,80 × 10 ⁻⁶

- (a) Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à NO et par rapport à H₂. Expliquer la méthode utilisée pour déterminer l'ordre de la réaction par rapport à NO. [3]

NO

 H₂

- (b) Écrire la loi de vitesse pour cette réaction. [1]

.....

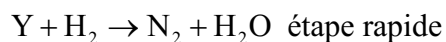
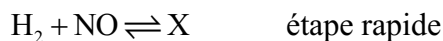
- (c) Calculer la valeur de la constante cinétique, sans omettre ses unités. [2]

.....

(Suite de la question à la page suivante)

(Suite de la question 1)

- (d) Un mécanisme proposé pour cette réaction est le suivant.



Exprimer et expliquer si ce mécanisme est en accord avec l'expression de la vitesse de réaction établie expérimentalement en (b).

[4]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- (e) Expliquer pourquoi un mécanisme en une seule étape est improbable pour une réaction de ce type.

[2]

.....

.....

.....

.....

- (f) Dédire de quelle façon les vitesses initiales de formation de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ et de $\text{N}_2(\text{g})$ peuvent être comparées dans l'expérience 1. Expliquer la réponse.

[2]

.....

.....

.....

.....

.....

2. La combustion de 100 cm^3 d'éthène, C_2H_4 , dans 400 cm^3 d'oxygène produit du dioxyde de carbone et un peu d'eau liquide. Il subsiste un peu d'oxygène en excès.

(a) Écrire l'équation de la combustion complète de l'éthène. [2]

.....

(b) Calculer le volume de dioxyde de carbone produit et le volume d'oxygène en excès. [2]

.....

.....

.....

.....

3. (a) Écrire une équation traduisant la formation de l'iodure de zinc à partir du zinc et de l'iode. [1]

.....

(b) On fait réagir $100,0 \text{ g}$ de zinc avec $100,0 \text{ g}$ d'iode pour préparer de l'iodure de zinc. Calculer la quantité (en moles) de zinc et d'iode et, sur cette base, déterminer quel est le réactif en excès. [3]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

(c) Calculer la masse d'iodure de zinc obtenu. [1]

.....

.....

4. (a) Définir le terme *isotope*. [2]

.....

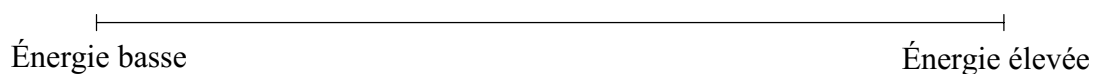
- (b) Un échantillon de gallium est constitué de deux isotopes, ^{69}Ga , dont l'abondance relative vaut 61,2 %, et ^{71}Ga , dont l'abondance relative est de 38,8 %. Calculer la masse atomique relative du gallium. [1]

.....

5. (a) Les spectres de raies constituent une preuve de l'existence de niveaux d'énergie dans les atomes. Exprimer comment un spectre de raies se différencie d'un spectre continu. [1]

.....

- (b) Sur le diagramme ci-dessous, représenter **quatre** raies présentes dans le domaine visible du spectre de raies de l'hydrogène. [1]



- (c) Expliquer comment la formation de raies traduit l'existence de niveaux d'énergie. [1]

.....

6. Décrire, en termes moléculaires, les phénomènes qui se produisent quand

(a) un mélange de glace et d'eau liquide est maintenu à la température de fusion.

[2]

.....

.....

.....

.....

(b) un échantillon d'un liquide très volatil (comme l'éthoxyéthane) est déposé sur la peau d'une personne.

[2]

.....

.....

.....

.....

7. L'équilibre entre le dioxyde d'azote (brun foncé) et le tétraoxyde de diazote (incolore) est représenté par l'équation suivante.



- (a) Écrire l'expression de la constante d'équilibre, K_c . [1]

.....

- (b) Exprimer et expliquer l'effet d'une augmentation de température sur la valeur de K_c . [2]

.....

- (c) Exprimer et expliquer le changement visible qui intervient à la suite d'une diminution de la pression. [2]

.....

- (d) Deux moles de $\text{NO}_2(\text{g})$ et deux moles $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ sont introduites dans un récipient vide de 1 dm^3 . On laisse l'équilibre s'établir à 328 K. Sur base de la valeur de K_c , prédire si le mélange à l'équilibre renfermera une quantité de $\text{NO}_2(\text{g})$ plus ou moins à deux moles. [2]

.....

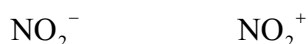
SECTION B

Répondez à **deux** questions de cette section. Rédigez vos réponses sur les feuilles de réponses qui vous sont fournies. Notez votre numéro d'identification sur chaque feuille de réponses et agrafez-les au présent questionnaire et à la page de garde à l'aide de l'attache fournie.

8. (a) (i) Exprimer la configuration électronique complète de l'argon. [1]

(ii) Donner les formules de **deux** ions porteurs de charges opposées et qui ont la même configuration électronique que l'argon. [2]

(b) Représenter la structure de Lewis (électrons symbolisés par des points) des ions suivants :



Déterminer et expliquer la forme de chaque ion. [6]

(c) (i) Énumérer les substances suivantes dans l'ordre croissant de leurs températures d'ébullition (la plus basse en premier lieu). [2]



(ii) Pour chaque composé, déterminer s'il est polaire ou non polaire et expliquer l'ordre de classement des températures d'ébullition établi en (c)(i). [8]

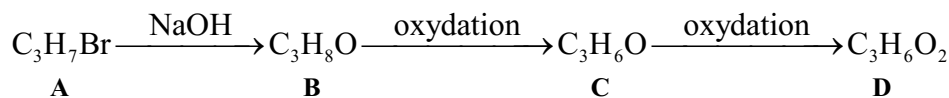
(d) (i) Exprimer et expliquer la différence de conductibilité électrique entre le diamant et le graphite. [4]

(ii) Résumer comment le chlorure de potassium peut se comporter comme un conducteur électrique. [2]

9. (a) Expliquer, en termes de ΔG^\ominus , pourquoi une réaction dont ΔH^\ominus et ΔS^\ominus sont toutes deux positives est parfois spontanée et parfois ne l'est pas. [4]
- (b) Consider la réaction
- $$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$$
- (i) En utilisant les valeurs des enthalpies moyennes de liaison fournies dans la Table 10 du Livret de Données, calculer la variation d'enthalpie standard accompagnant cette réaction. [4]
- (ii) À 300 K, les valeurs absolues de l'entropie, S , de $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{NH}_3(\text{g})$ valent respectivement 193, 131 et 192 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Calculer ΔS^\ominus pour cette réaction et expliquer le signe de ΔS^\ominus . [3]
- (iii) Calculer ΔG^\ominus de la réaction à 300 K. [1]
- (iv) Si l'ammoniac produit était obtenu à l'état **liquide** plutôt que gazeux, exprimer et expliquer l'effet que cela aurait sur la valeur de ΔH^\ominus de la réaction. [2]
- (c) Définir le terme *enthalpie standard de formation* et écrire l'équation chimique correspondant à l'enthalpie standard de formation de l'éthanol. [5]
- (d) Les enthalpies de liaison sont répertoriées dans les tables sous la forme *d'enthalpies moyennes de liaison*. Expliquer la signification de cette expression. [2]
- (e) Les enthalpies de réaction, telle une réaction de combustion, par exemple, peuvent être calculées en utilisant les enthalpies moyennes de liaison ou les enthalpies de formation. Les deux méthodes fournissent des résultats similaires pour le cyclohexane mais différents pour le benzène. Expliquer cette différence. [4]

10. (a) Quelques potentiels standard d'électrode sont fournis dans la Table 15 du Livret de Données.
- (i) Exprimer trois conditions expérimentales qui doivent être satisfaites pour pouvoir assigner à l'électrode à hydrogène un potentiel égal à zéro. [3]
 - (ii) Calculer la tension aux bornes de la pile réalisée en connectant des électrodes standard de cuivre et de zinc. Exprimer le sens du déplacement des électrons dans le circuit extérieur lorsque la pile débite un courant. Résumer les modifications qui interviennent au niveau des électrodes et des solutions quand la pile est en fonctionnement. [5]
- (b) Sur base des informations de la Table 15, déterminer si la réaction entre du cuivre métallique et une solution d'ions hydrogène est spontanée ou non. [2]
- (c) En utilisant les valeurs de la Table 15 du Livret de Données, identifier une substance capable d'oxyder les ions bromure mais pas les ions chlorure. Expliquer votre choix et écrire l'équation de la réaction redox que vous avez choisie. [5]
- (d) On fait passer un courant à travers une solution de chlorure de sodium fondu. Identifier la substance produite à chaque électrode et écrire une équation pour rendre compte de la formation de chacune de ces substances. Déterminer le rapport molaire des quantités de substances produites. [5]
- (e) On réalise l'électrolyse de chlorure de sodium en solution aqueuse.
- (i) Identifier les substances formées et leurs quantités relatives si la solution utilisée est une solution concentrée. [2]
 - (ii) Identifier les substances formées et leurs quantités relatives si la solution utilisée est une solution très diluée. [2]
 - (iii) Écrire l'équation d'une réaction qui se produit lors de l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorure de sodium et qui n'a pas lieu lorsqu'on effectue l'électrolyse de chlorure de sodium fondu. [1]

11. Cette question porte sur les composés impliqués dans le schéma réactionnel suivant.



- (a) Les spectres RMN¹H de **C** et de **D** présentent, l'un comme l'autre, trois pics dont les aires sont dans le rapport 3 : 2 : 1. Les spectres infrarouges de **C** et de **D** montrent tous les deux une absorption importante au voisinage de 1720 cm⁻¹.
- (i) Expliquer ce que ces informations spectrales fournissent comme indications à propos de la structure de **C** et de **D** et en déduire leurs structures. [5]
- (ii) Suggérer **deux** zones du domaine infrarouge dans lesquelles s'observerait une absorption dans le spectre de **D** mais pas dans le spectre de **C**. [2]
- (b) Déduire la structure de **B** et prévoir le rapport des aires situées sous les pics dans son spectre RMN¹H. [2]
- (c) Exprimer un réactif approprié pour réaliser l'oxydation de **B** en **C** et de **C** en **D**. Expliquer comment on pourrait opérer l'oxydation de **B** en **C** sans la poursuivre jusqu'à l'obtention de **D**. [3]
- (d) La conversion de **A** en **B** intervient selon un mécanisme S_N2. Exprimer ce que signifie le terme S_N2 et décrire le mécanisme de cette conversion à l'aide de flèches incurvées pour montrer le mouvement des paires électroniques. [6]
- (e) En déduire comment la vitesse de la réaction de **A** avec NaOH peut être comparée à celle du composé CH₂CH₂CH₂Cl avec NaOH. Expliquer la réponse par référence à la Table 10 du Livret de Données. [2]
- (f) **B** et **D** réagissent entre eux lorsqu'ils sont chauffés en présence d'acide sulfurique concentré. Nommer ce type de réaction et donner la structure du produit obtenu. [2]
- (g) Représenter la structure d'un ester isomère de **D** et expliquer pourquoi cet isomère est moins soluble dans l'eau que **D**. [3]